

DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

[Log Out](#) | [Work Files](#) | [Saved Searches](#)

My Account

Search: Quick/Number Boo



The Delphion Integrated View

[Get Now:](#) [PDF](#) | [More choices...](#)
[Tools:](#) [Add to Work File](#)
[View:](#) [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | [Jump to: Top](#)
 [Go to: Derwent](#)

Title: **WO8800428A1: FLEXIBLE COPPER-CLAD CIRCUIT BOARD**

Derwent Title: New copper-clad circuit board - having good heat resistance and adhesion at high temp. [\[Derwent Record\]](#)

Country: WO World Intellectual Property Organization (WIPO)

Kind: A1 Publ.of the Int.Appl. with Int.search report

Inventor: OHTA, Masahiro;
KAWASHIMA, Saburo;
SONOBE, Yoshiho;
TAMAI, Shoji;
OIKAWA, Hideaki;
YAMAGUCHI, Akihiro;

Assignee: MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.
OHTA, Masahiro
KAWASHIMA, Saburo
SONOBE, Yoshiho
TAMAI, Shoji
OIKAWA, Hideaki
YAMAGUCHI, Akihiro
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 1988-01-14 / 1986-06-30

Application Number: WO1986JP0000334

IPC Code: H05K 1/03; B32B 15/08; C08G 73/10;

Priority Number: 1986-06-30 **WO1986JP0000334**
1985-02-12 **JP1985000023520**

Abstract: A flexible copper-clad circuit board, wherein a copper foil is directly and firmly bonded with a polyimide film. The polyimide is obtained by reacting a diamine component such as 3,3'-diaminobenzophenone, 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, 4,4'-bis(3-aminophenoxy)biphenyl, 2,2-bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)sulfide, bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)ketone, bis(4-(3-aminophenoxy)-phenyl)sulfone, etc., with a tetracarboxylic acid dianhydride such as pyromellitic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether dianhydride, etc. in an organic solvent in a conventional manner, and imidating the resulting polyamic acid by heating or chemically. This polyimide has a relatively small melt viscosity and is fluid at high temperatures. When a copper foil and the polyimide film are superposed and pressed by heating followed by curing, there results a flexible copper-clad circuit board wherein the copper foil is firmly bonded with the polyimide film. [\[French\]](#)

INPADOC Legal Status:	Show legal status actions	Get Now: Family Legal Status Report
Designated Country:	AU CH DE FR GB IT JP KR NL US	
Family:	Show 13 known family members	

Forward
References:

[Go to Result Set: Forward references \(1\)](#)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US5965533	1999-10-12	Chen; Chi J.	Baxter International Inc.	Atrial nature additive to

Other Abstract
Info:

CHEMABS 106(02)006185T DERC88-021738 DERABS C86-255278



THOMSON

Copyright © 2005 Thomson. All rights reserved.
[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Feedback](#)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ H05K 1/03, B32B 15/08 C08G 73/10	A1	(II) 国際公開番号 WO 88/00428
		(43) 国際公開日 1988年1月14日 (14.01.88)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 1986年6月30日 (30.06.86) (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区麹町三丁目2番5号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, OH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, NL (欧州特許), U.S. 添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 太田正博 (OHTA, Masahiro) (JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541 Kanagawa, (JP) 川島三郎 (KAWASHIMA, Saburo) (JP/JP) 〒238 神奈川県横須賀市大矢部4-37-14 Kanagawa, (JP) 園部善穂 (SONOBE, Yoshiho) (JP/JP) 玉井正司 (TAMAI, Shoji) (JP/JP) 及川英明 (OIKAWA, Hideaki) (JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市戸塚区飯島町2070 Kanagawa, (JP) 山口彰宏 (YAMAGUCHI, Akihiro) (JP/JP) 〒248 神奈川県鎌倉市材木座1-13-24 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 最上正太郎 (MOGAMI, Shotaro) 〒107 東京都港区赤坂1丁目8番1号 永谷シティプラザ201号 Tokyo, (JP)		

(54) Title: FLEXIBLE COPPER-CLAD CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称 フレキシブル銅張回路基板

(57) Abstract

A flexible copper-clad circuit board, wherein a copper foil is directly and firmly bonded with a polyimide film. The polyimide is obtained by reacting a diamine component such as 3,3'-diaminobenzophenone, 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, 4,4'-bis(3-aminophenoxy)biphenyl, 2,2-bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)propane, 2,2-bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)1,1,1,3,3-hexafluoropropane, bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)sulfide, bis(4-(3-aminophenoxy)phenyl)ketone, bis(4-(3-aminophenoxy)-phenyl)sulfone, etc., with a tetracarboxylic acid dianhydride such as pyromellitic dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether dianhydride, etc. in an organic solvent in a conventional manner, and imidating the resulting polyamic acid by heating or chemically. This polyimide has a relatively small melt viscosity and is fluid at high temperatures. When a copper foil and the polyimide film are superposed and pressed by heating followed by curing, there results a flexible copper-clad circuit board wherein the copper foil is firmly bonded with the polyimide film.

(57) 要約

本発明は銅箔とポリイミドフィルムが直接に強固に接合しているフレキシブル銅張回路基板に関する。

ここに用いるポリイミドはジアミン成分として3,3'-ジアミノベンゾフェノン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等を用い、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物等のテトラカルボン酸二無水物と有機溶媒中で常法により反応させて得られるポリアミド酸を、加熱イミド化または化学的にイミド化して得られるポリイミドである。

得られたこれらのポリイミドは溶融粘度が比較的小さく、高温で流動が可能である。このため銅箔とこのポリイミドの粘度はフィルムを重ねて加圧加熱下に圧着し、さらにキュアさせると、銅箔にポリイミドフィルムが強固に接合したフレキシブル銅張回路基板が得られる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリー	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴー	LI	リビテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チヤード
CN	カメールーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリー		

- 1 -

明 細 書

フレキシブル銅張回路基板

5 [技術分野]

本発明はフレキシブル銅張回路基板に係り、さらに詳細には耐熱性に優れ、しかも高温時の接着性に優れたフレキシブル銅張回路基板に関する。

10 [背景技術]

電子機器用の印刷回路基板として使用されるフレキシブル銅張回路基板は、最近実装密度の増大と配線パターンの高密度化に伴って発熱量の増大が大きな問題となり、基板の耐熱性向上が重要な課題となっている。従来のエポキシ樹脂にかわる耐熱性樹脂としては、耐熱性エポキシ、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、シリコーン、ポリイミド樹脂等が挙げられるが、銅箔の引き剥し強さに関し、必ずしも満足のゆくものは得られていない。これらの樹脂のうち、特にポリイミドは耐熱性に優れているばかりでなく、電気特性にも優れ、従って電気絶縁材料として関心が高まっている。然しながらポリイミドは金属等に対する接着力が劣り、銅張回路基板のベースフィルムとして用いる場合には銅箔を接着させる接着剤が必要となり、ポリイミドの耐熱性は高いにもかかわらず、接着剤の耐熱性が

- 2 -

充分でないため、ポリイミド本来の耐熱性が生かされてない。耐熱性に優れ、金属との接着力の強いポリイミドが広く求められている。

本発明は高温で使用しても使用中、使用後に於て銅箔との接着力が低下せず、かつ接着剤を使用する必要がない耐熱性に優れたフレキシブル銅張回路基板を提供することにある。

10 本発明者等は前記問題を達成するために鋭意検討した結果、特殊なジアミンと酸二無水物とから得られる高温において流動可能なポリイミドが耐熱性に優れ、かつ銅箔との接着力が強度であることを見出し、本発明に至つた。

15 本発明において高温において流動可能なポリイミドとは高化式フローテスター（島津製作所製、CFT-500）、直径0.1 cmで長さ1 cmのオリフィを使用し、温度400 °Cでの溶融粘度が 5×10^5 ポイズ（せん断速度 10^3 1／秒）以下のものを言い、これに属するものとしては以下に示すジアミンとテトラカルボン酸二無水物よりなるポリイミドが挙げられる。

20 本発明に用いられるポリイミドおよび／またはその前駆体であるポリアミド酸は、その製法は特に限定されないが、通常は各種ジアミンをテトラカルボン酸二無水物と有機溶媒中で重合させて製造することができる。

この方法で使用されるジアミンとしては、3,3'-ジアミノベンツフェノン、1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベン

- 3 -

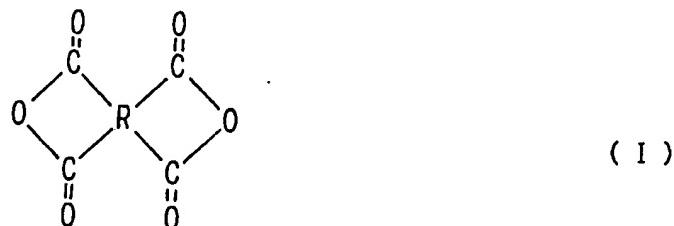
ゼン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等が挙げられ、これらは単独で、或いは2種以上混合して用いられる。

5

ジアミンと反応させるテトラカルボン酸二無水物とは、

10

下記式(I)



15

(式中Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、单環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表わす)で表わされ、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタントラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニル。

20

- 4 -

ニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が用いられる。これらは単独で、
或いは2種以上混合して用いられる。

これらのうちで特に好ましいテトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物である。

ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の生成反応は通常、有機溶媒中で実施する。

有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、

- 5 -

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジエチルアセト
アミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルス
ルホキシド、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチル
ホスホルアミド、テトラメチル尿素、N-メチルカプロラク
タム、テトラヒドロフラン、m-ジオキサン、p-ジオキサン、
5 1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテ
ル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス-[2-
(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル等があげられる。

これらの有機溶媒は単独でも或いは2種以上混合して用
10 いても差し支えない。

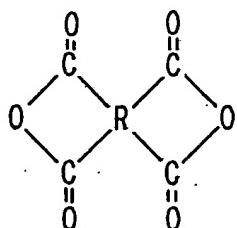
反応温度は通常200℃以下、好ましくは50℃以下である。
反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。

反応時間は溶剤の種類、反応温度および用いられるジア
ミンや酸二無水物により異なり、通常、ポリアミド酸の生
15 成が完了するに十分な時間反応させる。通常4～24時間で
十分である。

さらに得られたポリアミド酸を100～400℃に加熱して
イミド化するか、または無水酢酸などの脱水剤を用いるこ
とにより対応するポリイミドが得られる。

20 例えばジアミンとしてビス(4-(3-アミノフェノキシ)
フェニル)スルフィドを用い、式(I)

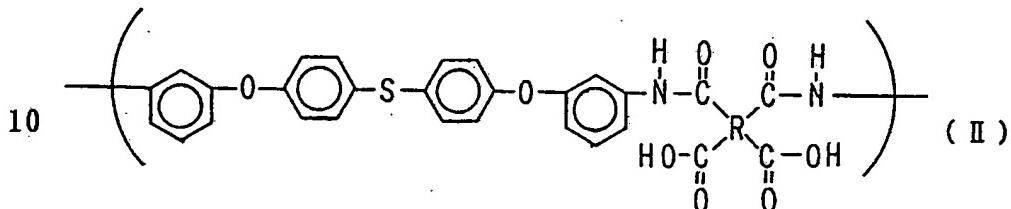
- 6 -



(I)

5

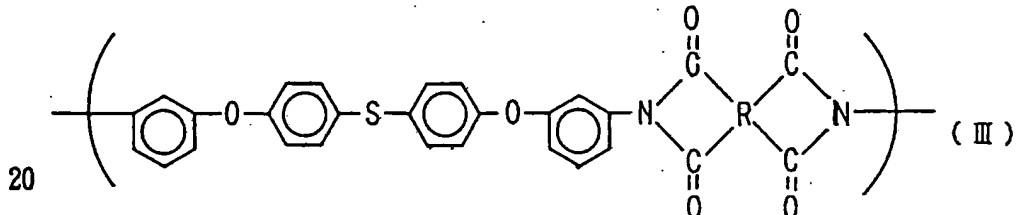
(式中 R は前と同じ) で表わされるテトラカルボン酸二無水物を有機溶媒中で反応させると下記式 (II)



(式中 R は前と同じである。)

の繰り返し単位で示されるポリアミド酸が得られる。

15 ここに得られたポリアミド酸をイミド化することにより
下記式(Ⅲ)



(式中 R は前と同じである。)

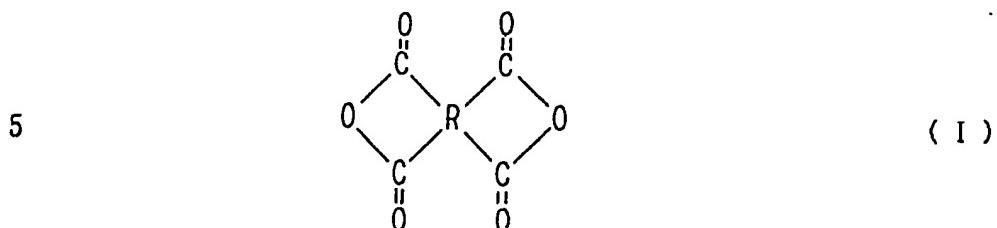
で表わされる繰り返し単位からなるポリイミドが得られる。

本発明ではポリイミドとして下記のものが特に好適に使用される。

- 7 -

用される。すなわち

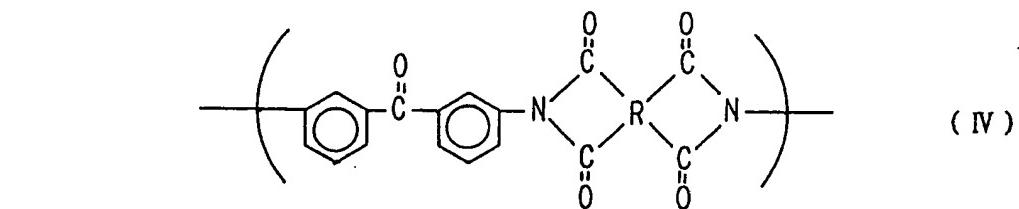
(1) 3,3'-ジアミノベンゾフェノンと式(I)



(式中Rは前と同じである。以下同様。)

で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記

10 式(IV)

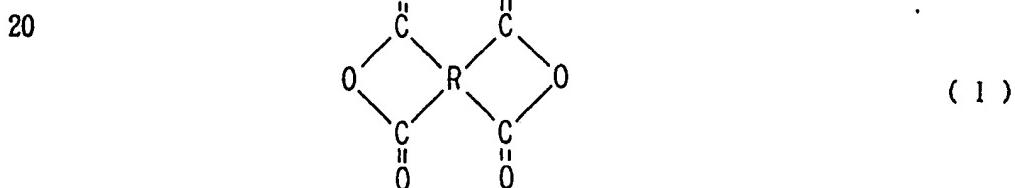


(式中Rは前と同じである。以下同様。)

で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

(2) 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルと式

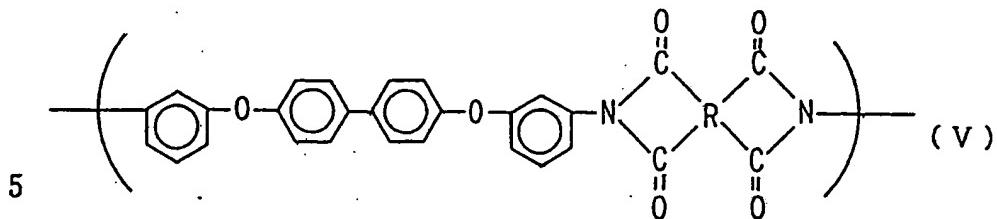
(I)



で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記

- 8 -

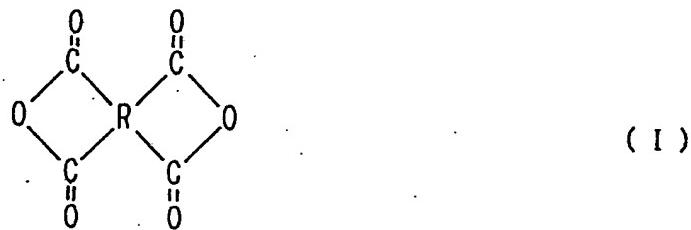
式 (V)



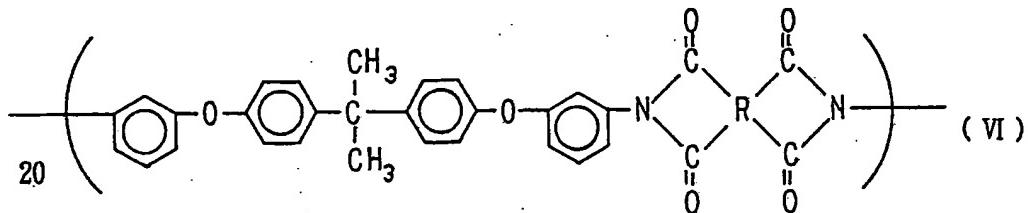
で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

(3) 2,2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパンと式 (I)

10



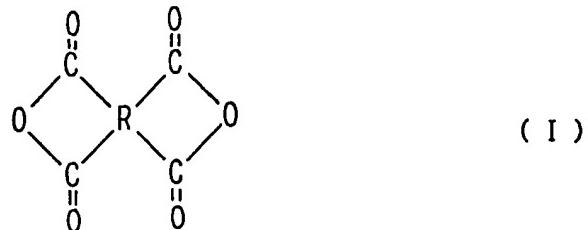
15

で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記
式 (VI)

で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

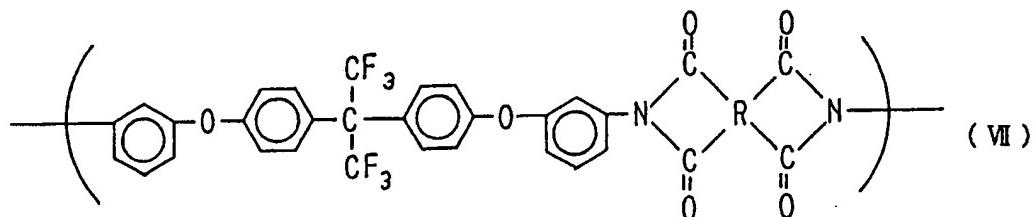
(4) 2,2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] -1,1,
1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンと式 (I)

- 9 -



で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記

5 式 (VII)

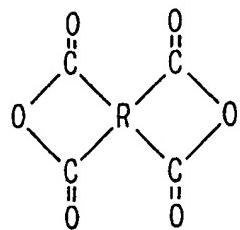


10

で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

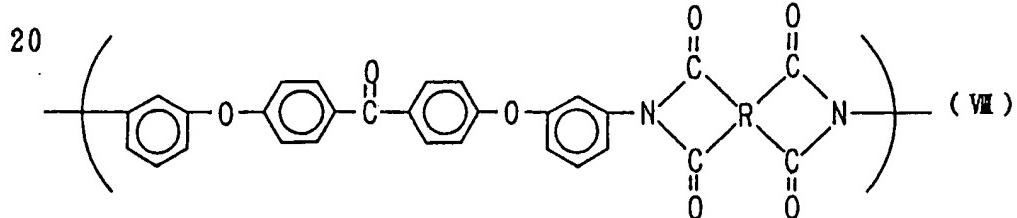
(5) ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトンと
式 (I)

15



で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記

式 (VIII)

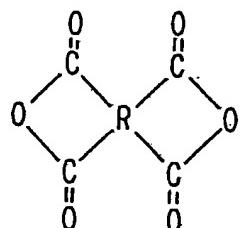


で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

- 10 -

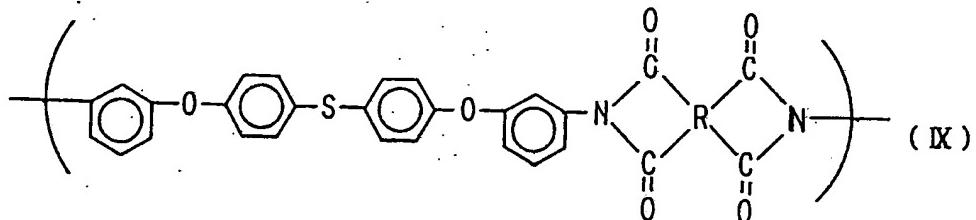
(6) ピス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィドと式 (I)

5



で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記
式 (IX)

10

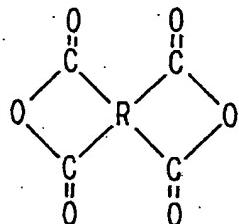


15

で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

(7) ピス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホンと式 (I)

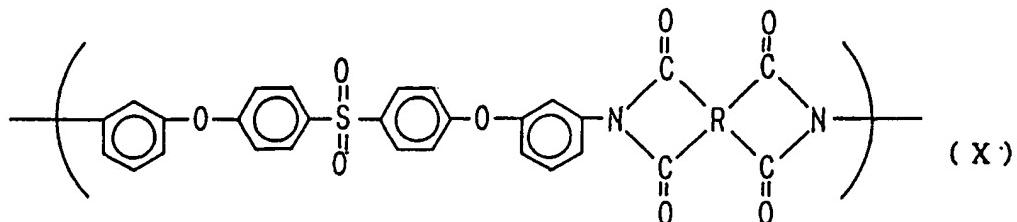
20



(I)

で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記
式 (X)

- 11 -

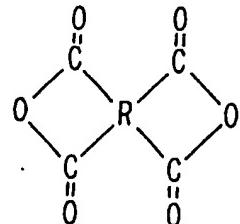


5

で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

(8) 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと式(I)

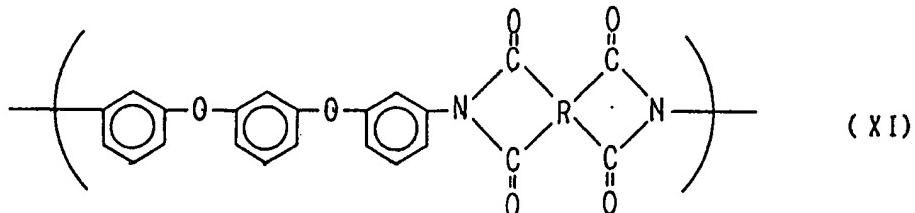
10



(I)

で表わされるテトラカルボン酸二無水物から得られる下記
式(XI)

15



20

で表わされる繰り返し単位を有するポリイミド。

本発明における熱可塑性ポリイミドと、銅箔の接合は(1)ポリイミド或いは(2)ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を用いて行なわれる。(1)ポリイミドで使用する場合は、まずポリアミド酸を加熱脱水あるいは化学

的に脱水して例えばフィルム状または粉末のポリイミドとする。あるいはポリイミド粉末をカレンダーロールなどによりフィルムとすることもできる。このフィルム又は粉末を銅箔上に置き、 $1 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ の圧力、 $50 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度で圧着し、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度でキュアさせるとフレキシブル銅張回路基板がえられる。

(2) ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を用いる場合は、銅箔にポリアミド酸溶液をコーティングした後、所要時間 $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 300^\circ\text{C}$ に加熱し、溶媒を除去すると共に、ポリアミド酸をより安定なポリイミドに転化する。

ポリアミド酸溶液の粘度は、所定のコーティング方法により、所望の厚さのコーティング膜が得らるような最適粘度を与えるように実施するのが肝要である。好適な粘度は $1,000$ ないし $300,000$ センチボイスであり、使用する有機溶媒で濃度を調整することもできる。

コーティングは出来るだけ均一になされなければならず、かかるコーティングはバーコーター、ドクターブレード等を用いて実施することができる。

尚、加熱によりポリアミド酸をポリイミドに転化する際、加熱と同時に $1 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の圧力をかけることも好ましい。加圧することにより銅箔とポリマーフィルムの引き剥し強さを更に強くすることができます。

- 13 -

尚、本法により得られるフレキシブル銅張回路基板はボリイミド層が高温において流動性があるために、更に他の金属基板等との熱接着も可能であるという特色をもつ。

5

(発明を実施するための最良の形態)

以下、実施例により本発明を説明する。尚、実施例中の対数粘度は35℃、0.5 g / 100 ml N,N-ジメチルアセトアミドで測定した値であり、回転粘度はB型粘度計の高粘度用ロータを用いて25℃で測定した値である。

10

溶融粘度は高化式フロー テスター（島津製作所製、CF-T-500）を用い、直径0.1 cmで長さが1 cmのオリフィスを用いて温度および圧力をかけて測定した。

また、銅張回路基板の銅箔引き剥し強さは JISC-6481の方法に従って測定した。

15

実施例-1

15
20

攪拌器、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器で、3,3'-ジアミノベンゾフェノン53.0g(0.25モル)をN,N-ジメチルアセトアミド240mlに溶解した。この溶液に3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物78.6g(0.244モル)の粉末を添加し、10℃で24時間攪拌してボリアミド酸溶液を得た。得られた溶液中のボリアミド酸の対数粘度は0.59dl/g、回転粘度は32000cpsであった。この溶液をドクターブレードを用いて電解銅箔(厚さ35μm)に均一にコーティングした。このコーティング銅箔を100

- 14 -

5 °C、200 °C 及び 300 °C で各々 1 時間加熱して銅張回路基板を得た。コーティング膜の膜厚は約 50 μm であった。この銅張回路基板の銅箔引き剥し強さは、常温 (25 °C) で 3.5 kg/cm、260 °C で 180 秒はんだ処理後は 3.5 kg/cm、300 °C で 180 秒はんだ処理後は 3.5 kg/cm であった。

なお上記ポリアミド酸溶液の一部をとり、100 °C に加熱してポリイミド粉末を得た。このポリイミド粉末の溶融粘度は、330 °C でせん断速度 10^3 1/s で 2900 ポイズであった。

10 実施例 - 2

15 連続キャスト製膜に用いられるスチールドラム面に電解銅箔 (35 μm) を敷き、実施例 - 1 で得られたポリアミド酸溶液をドクターブレードを用い連続的に流延した。スチールドラムを 100°C から 250°C 迄徐々に加熱し、最後に 300 °C のロールを通して加圧し、連続的に銅張回路基板を得た。コーティング膜の膜厚は約 55 μm で、銅張回路基板の銅箔引き剥し強さは、通常 (25 °C) で 3.7 kg/cm、260 °C で 180 秒はんだ処理後は 3.7 kg/cm、300 °C で 180 秒はんだ処理後は 3.7 kg/cm であった。

20 実施例 - 3

攪拌器、還流冷却器及び窒素導入管を備えた容器に、2,2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン 41.0 g (0.1 モル) と、N,N-ジメチルアセトアミド 200 mL を装填し、0 °C 付近まで冷却し、窒素雰囲気下に於てピロメ

- 15 -

リット酸二無水物 21.8 g (0.1 モル) の粉末を加え、0 ℃付近で 2 時間攪拌した。次に上記溶液を室温に戻し、窒素雰囲気下で約 20 時間攪拌を行なった。こうして得られたボリアミド酸溶液の対数粘度は 1.5 dl/g 、回転粘度は 56000 cps であった。

この溶液を厚さ $35 \mu\text{m}$ の電解銅箔にコーティングした。このコーティングされた銅箔を、100 ℃、200 ℃ 及び 300 ℃ で各々 1 時間加熱して銅張回路基板を得た。コーティング膜の膜厚は約 $125 \mu\text{m}$ で、銅箔引き剝し強さは、常温（25 ℃）で 3.8 kg/cm 、260 ℃で 180 秒はんだ処理後は 3.8 kg/cm 、300 ℃で 180 秒はんだ処理後は 3.8 kg/cm であった。

なお実施例-1 と同様にして得られたボリイミド粉末の、380 ℃、せん断速度 10^3 1/s での溶融粘度は 4900 ポイズであった。

実施例-4

かきませ機、還流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、2,2-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン 41.0 g (0.1 モル) と、N,N-ジメチルアセトアミド 20 19.6 g を装入し、室温で窒素雰囲気下に、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 31.6 g (0.098 モル) を乾燥固体のまま、溶液温度の上昇に注意しながら少量づつ加え、室温で 23 時間反応した。こうして得られたボリアミド酸の対数粘度は 0.70 dl/g であった。

- 16 -

このポリシミド酸溶液にN,N-ジメチルアセトアミド 266 gを加えて希釈し、回転粘度35600cpsとした。

この溶液を実施例-1と同様に電解銅箔上にコートし、膜厚35 μmの銅張回路基板を得た。銅箔引き剥し強さは常温(25°C)で3.6 kg/cm、260°C 180秒はんだ処理後、300°C 180秒はんだ処理後、ともに3.6 kg/cmであった。

比較例-1

実施例-4における、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンに代えた他は全て実施例-4と同様の操作により対数粘度1.16dL/gのポリアミド酸を得た。

このポリアミド酸溶液より得られたポリイミド粉末は、400°C、荷重500 kgでも流動しなかった。

このポリアミド酸溶液にN,N-ジメチルアセトアミド 368 gを加えて希釈し、回転粘度を34200cpsとした。実施例-1と同様の操作により、膜厚34 μmの銅張回路基板を得た。銅箔引き剥し強さは常温(25°C)で0.7 kg/cmと劣るものであった。

実施例5～21、比較例-2

ジアミンの種類と量、N,N-ジメチルアセトアミドの量、テトラカルボン酸二無水物の種類と量をかえる他は全て実施例1と同様の操作で行ない、表-1に記す結果を得た。尚、表中、N,N-ジメチルアセトアミドの量で通常の数字は

- 17 -

重合時に用いた量でありカッコの中の数字は、重合後、希釈用として新たに加えた量である。

又、回転粘度は希釈した場合は希釈後の値を示している。

又、溶融粘度はせん断速度 10^3 1／秒で測定した値である。

なお、表中 P M D A は無水ピロメリット酸、 B T D A は
3,3',4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、
O D P A はビス (3,4-ジカルボキシフェニル) エーテル二
無水物、 B P D A は3,3',4, 4' - ピフェニルテトラカルボ
ン酸二無水物を示す。

実施例 - 22

実施例 - 5 で得られたポリアミド酸ワニスをガラス板上
にキャストした後、 100 °C、 200 °C 及び 300 °C で各々 1 時
間加熱して淡黄色透明で厚み 30 μm のポリイミドフィルム
を得た。このポリイミドフィルムの引張り強さは 13.5 kg /
cm² 、引張り伸び率は 42% であった。（測定方法はともに
ASTM D - 882 に拠る。）又、このポリイミドフィルムのガ
ラス転位温度は 225°C (TMA 針入法で測定。) 、空気中
での 5 % 重量減少温度は 542 °C (DTA-TG で測定) であった。

このポリイミドフィルムを 35 μm の電解銅箔と、 270 °C、
20 kg / cm² の圧力で 10 分間加熱圧着しフレキシブル銅張回路
基板を得た。このももの銅箔引き剝し強さは常温 (25 °C)
で 2.7 kg / cm 、 260 °C 180 秒はんだ処理後、 300 °C 180 秒
はんだ処理後ともに 2.7 kg / cm であった。

-18-

	ジアミン 重量 (g) (モル)	酸二無水物 重量 (g) (モル)	N,N-ジメチル アセトアミド (g)	η_{inh}	回転粘度 (cps)	導電率 銀電極 (μ Ω)	膜厚 μm	引き裂き強さ (kg/cm)			溶解速度 (℃) (ボイズ)
								25℃ 180秒後	260℃ハンダ 180秒後	300℃ハンダ 180秒後	
実施例-5	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド 40 (0.1)	PMDA 21.1 (0.097)	184.5	1.0	34000 (35)	電解測定	30	2.6	2.6	2.6	340 5200
実施例-6	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド 40 (0.1)	BTDA 31.6 (0.098)	214.8	1.2	67000	"	32	2.7	2.7	2.6	
実施例-7	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド 40 (0.1)	ODPA 36.6 (0.0963)	184.5	1.1	48500	"	33	2.9	2.9	2.9	
実施例-8	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド 40 (0.1)	BPDA 28.3 (0.0953)	205	0.6	2000	"	30	2.9	2.9	2.9	
実施例-9	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル 36.8 (0.1)	PMDA 20.71 (0.095)	175.8	0.60	2100	"	35	3.0	3.0	3.0	400 4700
実施例-10	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル 18.4 (0.05)	BTDA 16.1 (0.05) (437)	103.5	1.62	10000	"	34	2.8	2.8	2.8	

-19-

	ジアミン 重量 (g) (モル)	錠二無水物 重量 (g) (モル)	N,N-ジメチル アセトアミド (g)	カ inh	回転粘度 (cps)	摩擦係数 摩擦率 (μm) (μm)	引張強さ (kg/cm)		溶融挙動 温度 (℃) (ボイス)
							25℃	260℃ハンダ 180秒後	
実施例-11	4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル 9.2 (0.025)	ODPA 7.75 (0.025)	50.85 (271)	1.70	8500	電解槽 (35)	35	2.9	2.7
実施例-12	4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル 9.2 (0.025)	B PDA 7.06 (0.024)	48.8 (26)	1.8	12000	"	37	2.8	2.8
実施例-13	ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) ケトン 39.6 (0.1)	PMDA 21.36 (0.098)	182.9	0.85	8000	電解槽 (35)	30	2.4	2.4
実施例-14	ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) ケトン 39.6 (0.1)	PMDA 21.36 (0.098)	182.9	0.85	8000	電解槽 (35)	30	2.9	2.9
実施例-15	ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) ケトン 39.6 (0.1)	BTDA 31.5 (0.098)	215.4	0.78	5000	"	35	2.8	2.8
実施例-16	ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) ケトン 39.6 (0.1)	ODPA 30.5 (0.099)	210	0.8	5800	"	30	2.8	2.8

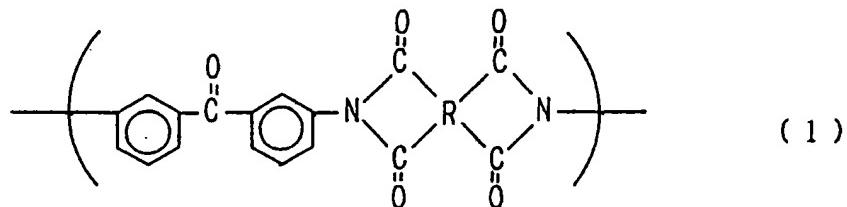
-20-

	ジアミン 重量 (g) (モル)	酸二無水物 重量 (g) (モル)	N,N-ジメチル アセトアミド (g)	η_{inh}	回転粘度 (cps)	錆留試験 結果 時間 (μm)	瞬 間 μm	引き剥し強さ (kg/cm)			溶解度 (ボイズ) 温度 (°C)
								25°C 180秒後	260°Cハンド 180秒後	300°Cハンド 180秒後	
実施例-17	ビス(4-(3-アミノフェノキシ) フェニル)スルホン 43.2 (0.1)	PMDA, 21.8 (0.1)	195 (823)	1.6	5000	電解硝 (35)	30	2.2	2.2	2.2	
実施例-18	ビス(4-(3-アミノフェノキシ) フェニル)スルホン 43.2 (0.1)	BPDA 28.4 (0.0965)	167	0.62	8500	"	28	2.7	2.7	2.7	
実施例-19	2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ) フェニル)-1,1,3,3-ヘキサ フルオロプロパン 10.36 (0.02)	PMDA 4.273 (0.096)	44.16	0.55	1400	"	80	2.7	2.7	2.7	400 3500
実施例-20	2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ) フェニル)-1,1,3,3-ヘキサ フルオロプロパン 5.18 (0.01)	BTDA 3.19 (0.0099)	25.2 (9.3)	1.1	25000	"	35	2.8	2.8	2.8	
実施例-21	2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ) フェニル)-1,1,3,3-ヘキサ フルオロプロパン 5.18 (0.01)	ODPA 3.01 (0.0097)	24.6	0.68	3800	"	35	2.8	2.8	2.8	
比較例-2	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 20.0 (0.1)	PMDA 21.8 (0.1)	125.4 (529)	1.5	9000	"	30	0.5	0.5	0.5	

請求の範囲

1) 高温において流動可能なポリイミドのフィルムが接着剤を介すことなく銅箔に直接接合していることを特徴とするフレキシブル銅張回路基板。

5 2) ポリイミドが式(1)

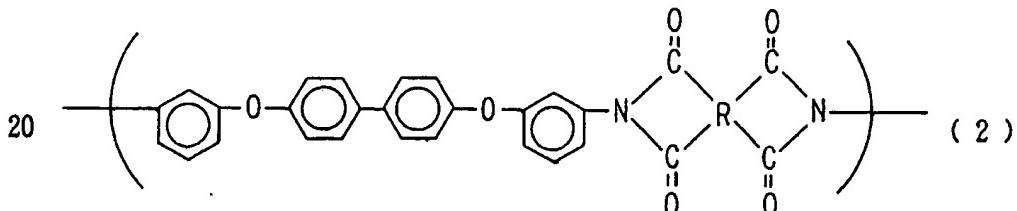


10

(Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表わす)で表わされる繰り返し単位からなるポリイミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅張回路基板。

15

3) ポリイミドが式(2)



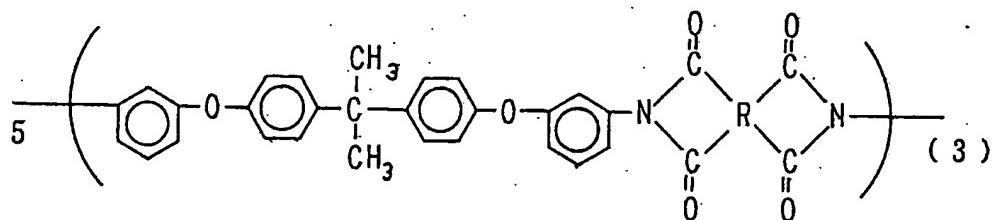
20

(Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリイミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅

- 22 -

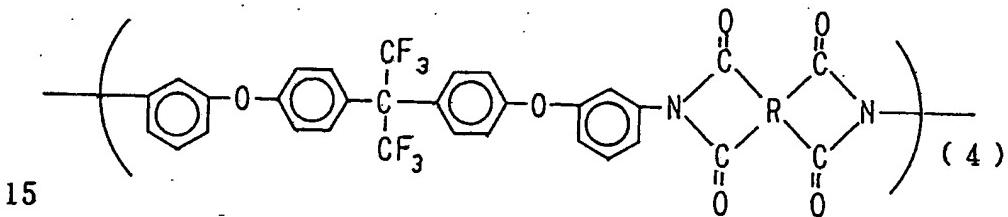
張回路基板。

4) ポリイミドが式(3)



(Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリ
イミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅
10 張回路基板。

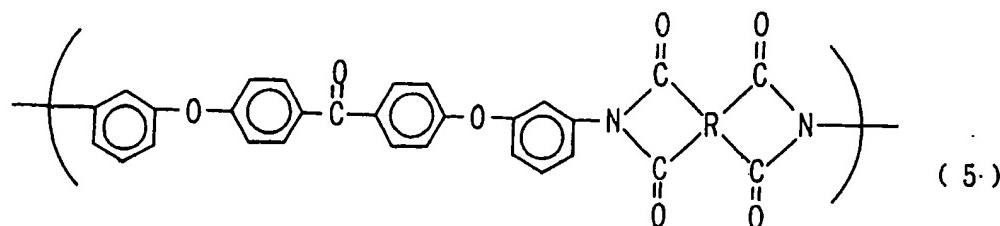
5) ポリイミドが式(4)



(Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリ
イミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅
張回路基板。

20 6) ポリイミドが式(5)

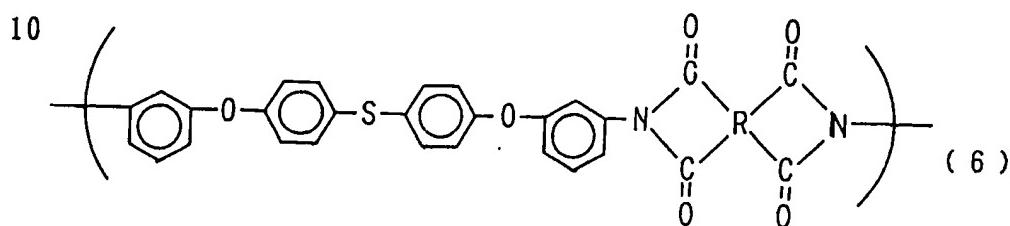
- 23 -



5

(Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリイミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅張回路基板。

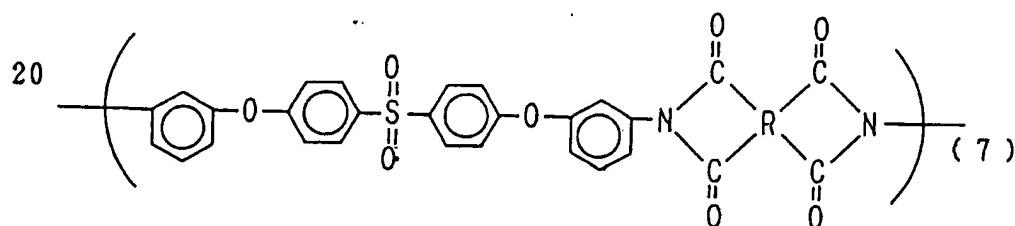
7) ポリイミドが式(6)



15

(Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリイミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅張回路基板。

8) ポリイミドが式(7)

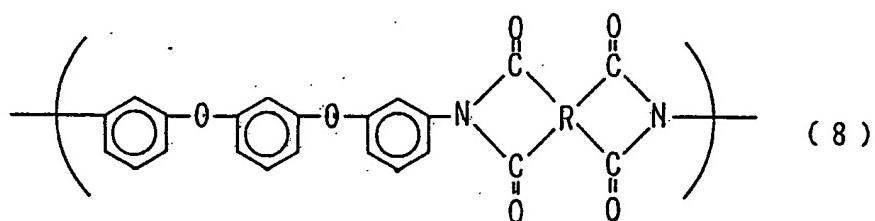


- 24 -

(Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリイミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅張回路基板。

9) ポリイミドが式(8)

5



10 (Rは前に同じ)で表わされる繰り返し単位よりなるポリイミドである特許請求の範囲第1項記載のフレキシブル銅張回路基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP86/00334

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ^a		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁴ H05K1/03, B32B15/08, C08B73/10		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ^b		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	H05K1/03, B32B15/08, C08B73/10	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ^c		
Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1986 1971 - 1986
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ^d		
Category ^e	Citation of Document, ^f with indication, where appropriate, of the relevant passages ^g	Relevant to Claim No. ^h
X	JP, A, 52-35281 (Sumitomo Bakelite Company Ltd.) 17 March 1977 (17. 03. 77) (Family: none)	1
X	JP, A, 58-190092 (Ube Industries, Ltd.) 5 November 1983 (05. 11. 83) Pages 2 to 3 (Family: none)	2
Y	JP, A, 58-155790 (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 16 September 1983 (16. 09. 83) Pages 1 to 2 (Family: none)	3
Y	JP, A, 60-243120 (Hitachi, Ltd., and one other) 3 December 1985 (03. 12. 85) Pages 1 to 2 (Family: none)	3
X	JP, A, 58-155790 (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 16 September 1983 (16. 09. 83) Pages 1 to 2 (Family: none)	4 - 8
<p>ⁱ Special categories of cited documents: ^j</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"S" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ^k	Date of Mailing of this International Search Report ^l	
August 27, 1986 (27. 08. 86)	September 16, 1986 (16. 09. 86)	
International Searching Authority ^m	Signature of Authorized Officer ⁿ	
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	JP, A, 60-258228 (M&T Chemicals Inc.) 20 December 1985 (20. 12. 85) Page 1 and pages 16 to 17 (Family: none)	9
---	--	---

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号PC1/JP 86/00334

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC) Int. Cl.

H05K1/03, B32B15/08, C08G73/10

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	H05K1/03, B32B15/08, C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報 1971-1986年

日本国公開実用新案公報 1971-1986年

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 52-35281 (住友ペークライト株式会社) 17. 3月. 1977年(17. 03. 77) (ファミリーなし)	1
X	JP, A, 58-190092 (宇部興産株式会社) 5. 11月. 1983年(05. 11. 83) 第2-3頁 (ファミリーなし)	2
Y	JP, A, 58-155790 (日立化成工業株式会社) 16. 9月. 1983年(16. 09. 83) 第1-2頁 (ファミリーなし)	3
Y	JP, A, 60-243120 (株式会社 日立製作所, 外1名) 3. 12月. 1985年(03. 12. 85) 第1-2頁 (ファミリーなし)	3

※引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に既義を提起する文献又は他の文献の発行日

若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の
後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 27.08.86	国際調査報告の発送日 16.09.86
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 宮本和子 5F 6736

第2ページから続く情報

	(Ⅲ欄の続き)	
X	JP, A, 58-155790(日立化成工業株式会社) 16. 9月. 1983年(16. 09. 83) 第1-2頁(ファミリーなし)	4-8
X	JP, A, 60-258228(M & T Chemicals inc.) 20. 12月. 1985年(20. 12. 85) 第1頁及び第16頁-17頁(ファミリーなし)	9

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。

2. 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。

3. 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲

3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲

4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかつた。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかつた。